

?s pn=jp 08055571  
S2 1 PN=JP 08055571  
?t s2/5/all

2/5/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010316018 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1995-217276/199529

XRAM Acc No: C95-100486

XRPX Acc No: N95-170238

Mfr. of electron-emitting device with two electrodes and  
electroconductive film - by forming a pattern on a thin film contg. a  
metal element and removing part of the thin film by means of a difference  
in chemical state

Patent Assignee: CANON KK (CANON )

Inventor: HORIGUCHI T; KATO S; KAWADE H; KISHI F; NISHIMURA M; NOMA T;  
OHNISHI T; UNO K; YAMANOBE M

Number of Countries: 020 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 658924	A1	19950621	EP 94119959	A	19941216	199529 B
JP 7169386	A	19950704	JP 93343280	A	19931217	199535
AU 9481571	A	19950622	AU 9481571	A	19941219	199536
CA 2138488	A	19950618	CA 2138488	A	19941219	199538
JP 7192613	A	19950728	JP 93345930	A	19931224	199539
JP 8031314	A	19960202	JP 94185162	A	19940715	199615
JP 8031316	A	19960202	JP 94185177	A	19940715	199615
JP 8055571	A	19960227	JP 94209377	A	19940811	199618
JP 8171849	A	19960702	JP 94313276	A	19941216	199636
US 5622634	A	19970422	US 94358382	A	19941219	199722
AU 687926	B	19980305	AU 9481571	A	19941219	199820
CA 2138488	C	19990907	CA 2138488	A	19941219	200003
EP 658924	B1	20000712	EP 94119959	A	19941216	200036
DE 69425230	E	20000817	DE 625230	A	19941216	200047
			EP 94119959	A	19941216	

Priority Applications (No Type Date): JP 94313276 A 19941216; JP 93343280 A 19931217; JP 93345930 A 19931224; JP 94185162 A 19940715; JP 94185177 A 19940715; JP 94209377 A 19940811

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; EP 301545; JP 2223141; US 5066883

Patent Details:

Patent No	Kind	Lat Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 658924	A1	E	63 H01L-021/00	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL				
JP 7169386	A	15	H01J-009/02	
AU 9481571	A		H01L-031/18	
CA 2138488	A		H01J-009/00	
JP 7192613	A	10	H01J-009/02	
JP 8031314	A	20	H01J-009/02	
JP 8031316	A	22	H01J-009/02	
JP 8055571	A	17	H01J-009/02	
JP 8171849	A	19	H01J-009/02	
US 5622634	A	46	B44C-001/22	
AU 687926	B		H01J-009/02	Previous Publ. patent AU 9481571
CA 2138488	C	E	H01J-009/00	
EP 658924	B1	E	H01L-021/00	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL				
DE 69425230	E		H01L-021/00	Based on patent EP 658924

Abstract (Basic): EP 658924 A

Prodn. of an electron-emitting device comprising a pair of device electrodes and an electroconductive film including an electron-emitting region is effected by forming an electroconductive film and includes the steps of (i) forming a pattern on a thin film contg. a metal element on the basis of a difference of chemical state; and (ii)

removing part of the thin film on the basis of the difference of chemical state.

USE - Esp. in the mfr. of display devices and display panels for television sets, computer terminals, word processors, games machines etc.

ADVANTAGE - The process allows rapid mfr. of electron-emitting devices suitable for the prodn. of display devices, at remarkably low cost. The method is esp. useful for mfr. of multiple type electron sources having a large surface area, whereby the reduced number of processing steps minimises the rate of malfunction of the devices and hence the display screen of the appts.

Dwg.5/21

Title Terms: MANUFACTURE; ELECTRON; EMIT; DEVICE; TWO; ELECTRODE; ELECTROCONDUCTING; FILM; FORMING; PATTERN; THIN; FILM; CONTAIN; METAL; ELEMENT; REMOVE; PART; THIN; FILM; DIFFER; CHEMICAL; STATE

Derwent Class: E12; L03; P78; U11; U12; U13; V05

International Patent Class (Main): B44C-001/22; H01J-009/00; H01J-009/02; H01L-021/00; H01L-031/18

International Patent Class (Additional): H01J-001/30; H01J-031/10; H01J-031/12; H01J-031/15

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 J 9/02  
1/30

識別記号 B  
府内整理番号 A

F I

技術表示箇所

## 審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全17頁)

(21)出願番号

特願平6-209377

(22)出願日

平成6年(1994)8月11日

(71)出願人

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者

加藤 清二郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人

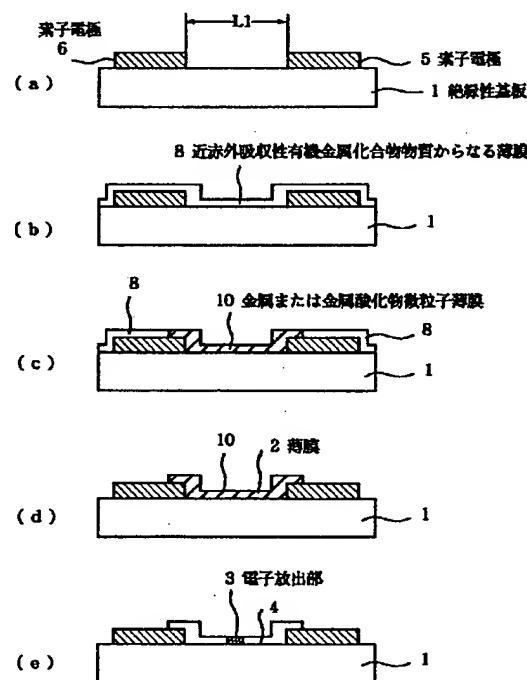
弁理士 渡辺 徳廣

## (54)【発明の名称】近赤外線吸収性有機金属物質を用いる電子放出素子および画像形成装置の製造方法

## (57)【要約】

【目的】レーザーによる加熱焼成を容易にし、焼成とバーニングを同時に実施することにより工程を短縮し、有機金属化合物の利用効率を向上できる電子放出素子の製造方法を提供する。

【構成】対向する電極5、6間に電子放出材料を含む有機金属化合物からなる薄膜8を成膜し、次いで加熱焼成した後、通電処理して薄膜に電子放出部3を形成する電子放出素子の製造方法において、有機金属化合物からなる薄膜8にあらかじめ近赤外吸収性を付与し、レーザーにより加熱焼成することにより、電子放出部形成用薄膜4の焼成とバーニング工程を同時に実施する電子放出素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する電極間に電子放出材料を含む薄膜を成膜し、次いで加熱焼成した後通電処理して薄膜に電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、前記薄膜に近赤外線吸収性有機金属物質を用いることを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記近赤外線吸収性有機金属物質が、有機金属化合物に近赤外線吸収基を導入した化合物である請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項3】 前記近赤外線吸収性有機金属物質が、有機金属化合物と近赤外線吸収性材料からなる組成物である請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】 前記加熱焼成が近赤外線光照射により実施される請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項5】 電極を形成した基板上に近赤外線吸収性有機金属物質を塗布して薄膜を形成し、該薄膜の電子放出部を形成する部分のみを近赤外線光照射により加熱焼成した後、薄膜の電子放出部を形成する部分以外に残存する近赤外線吸収性有機金属物質を溶剤により除去することを特徴とする請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項6】 複数の電子放出素子を有する画像形成装置で、対向する電極間に電子放出材料を含む薄膜を成膜し、次いで加熱焼成した後通電処理して薄膜に電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、前記薄膜に近赤外線吸収性有機金属物質を用いることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子放出素子及び画像形成装置の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子放出素子としては、熱電子源と冷陰極電子源の2種類が知られている。冷陰極電子源には電界放射型（以下FEと略す）、金属／絶縁層／金属型（以下MIMと略す）や表面伝導型電子放出素子（以下SCEと略す）等がある。

【0003】 FE型の例としては、W. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission", Advance in Electron Physics, 8, 89 (1956) およびC. A. Spindt, "Physical properties of thin film-field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等が知られている。

【0004】 MIM型の例としては、C. A. Mead, "The Tunnel-emission amplifier", J. Appl. Phys., 32, 646 (1961) 等が知られている。

【0005】 SCE型の例としては、M. I. ELISON, Radio Eng. Electron Phys., 10 (1965) 等がある。

【0006】 この表面伝導型電子放出素子（SCE）としては、前記エリソン等による  $\text{SnO}_2$  薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの [G. Dittmer: "Thin Solid Films", 9, 317 (1972)]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  薄膜によるもの [M. H. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.", 519 (1975)]、カーボン薄膜によるもの [荒木久他: 真空、第一号、22頁 (1983)] 等が報告されている。

【0007】 これらの表面伝導型電子放出素子の典型的な素子構成の一例を図10に示す。電子放出部形成用薄膜は、たとえば次のように形成される。つまり、電子放出部形成用薄膜を形成させたくないところにはテープまたはレジスト膜を設け、その後ディッピング法またはスピナー法で有機金属化合物を塗布した後、テープまたはレジスト膜を剥離することにより所定の位置に微粒子膜を形成した後、数百°Cで焼成し、金属または金属酸化物微粒子からなる電子放出部形成用薄膜2を形成する。

【0008】 これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行う前に電子放出部形成用薄膜2を予めフォーミングと呼ばれる通電処理によって電子放出部3を形成するのが一般的であった。すなわちフォーミングとは、前記電子放出部形成用薄膜2の両端に電圧を印加通電し、電子放出部形成用薄膜を局部的に破壊、変形もしくは変性せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部3を形成することである。尚、電子放出部3は電子放出部形成用薄膜2の一部に亀裂が発生し、その亀裂附近から電子放出が行われる。以下、フォーミングにより形成した電子放出部を含む電子放出部形成用薄膜2を電子放出部を含む薄膜4と呼ぶ。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記有機金属化合物からなる薄膜を成膜した後、加熱焼成することにより電子放出部形成用薄膜を形成する方法においては次のような問題があった。

【0010】 (1) 電子放出部形成用薄膜は基板及び電極上的一部分のみに形成する必要があるが、従来の方法においては、これを含む全面に形成した後、不要な部分を除去することにより作成する必要があり、高価な有機金属化合物の利用効率が十分ではなかった。

(2) 前項の、不要な部分を除去する工程においてフォトレジストを用いるフォトリソグラフィーブロセスを用いる必要があり、工程が複雑でコストがかさむ。

(3) 前記加熱焼成工程においては、基板、電極を含むすべての材料が同時に300°Cから400°Cに加熱されるために、これらの材料に高い耐熱性が要求された。

【0011】本発明は、この様な従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、有機金属化合物からなる薄膜に近赤外線吸収性を付与し、レーザー光により薄膜の電子放出部を形成する部分のみを選択的に加熱することにより、有機金属化合物の利用効率を高め、フォトリソグラフィーブロセスを用いず、電極材料に過度の熱的負担をかけない、電子放出素子および画像形成装置の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、対向する電極間に電子放出材料を含む薄膜を成膜し、次いで加熱焼成した後通電処理して薄膜に電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、前記薄膜に近赤外線吸収性有機金属物質を用いることを特徴とする電子放出素子の製造方法である。

【0013】また、本発明は、複数の電子放出素子を有する画像形成装置で、対向する電極間に電子放出材料を含む薄膜を成膜し、次いで加熱焼成した後通電処理して薄膜に電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、前記薄膜に近赤外線吸収性有機金属物質を用いることを特徴とする画像形成装置の製造方法である。以下、本発明を詳細に説明する。図1は本発明の電子放出素子の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図2は本発明の方法によって製造された電子放出素子の一例を示す説明図であり、図2(a)は平面図、図2(b)はAA線断面図を示す。

【0014】以下、順をおって、本発明の製造方法の説明を図1及び図2に基づいて説明する。

(1) 絶縁性基板1を洗剤、純水および有機溶剤により十分洗浄後、真空蒸着法、スパッタ法などにより素子電極材料を積層した後、フォトリソグラフィー技術により該絶縁性基板1の面上に素子電極5、6を形成する。

(2) 次いで全面に近赤外線吸収性有機金属物質の溶液を回転塗布して放置することにより近赤外線吸収性有機金属組成物からなる薄膜8を形成する。

【0015】(3) この後、図4の点線内部分Rに半導体レーザーを照射し、この部分のみを加熱焼成して金属または金属酸化物微粒子薄膜10を形成する。通常、波長830nm、出力5~30mW、パルス幅1~10μsec、ビーム径1~3μmの半導体レーザーの照射により、近赤外線吸収性有機金属組成物を300℃から600℃に加熱することができるが、加熱温度、焼成温度は、近赤外線吸収性有機金属組成物および基板、電極などの諸特性により異なるので、レーザー出力、パルス幅およびパルス数を変化させて最適焼成条件を選択する。

【0016】また、基板の移動とレーザー照射を繰り返すことにより、図4の点線内部分全域を加熱焼成できる。その後、有機溶剤を用いて未焼成部の近赤外線吸収性有機金属組成物を除去回収し、電子放出部形成用薄膜2を形成する。尚、回収した近赤外線吸収性有機金属組

成物溶液は、適宜精製した後再利用できる。

【0017】(4) 続いて、フォーミングと呼ばれる通電処理を素子電極5、6間に電圧を不図示の電源によりパルス状あるいは、高速の昇電圧による通電処理が行われると、電子放出部形成用薄膜2の部位に構造の変化した電子放出部3が形成される。この通電処理により電子放出部形成用薄膜2を局部的に破壊、変形もしくは変性せしめ、構造の変化した部位を電子放出部3と呼ぶ。

【0018】フォーミング処理の電圧波形を図6に示す。図6中、T<sub>1</sub>及びT<sub>2</sub>は電圧波形のパルス幅とパルス間隔であり、T<sub>1</sub>を1マイクロ秒~10ミリ秒、T<sub>2</sub>を10マイクロ秒~100ミリ秒とし、三角波の波高値(フォーミング時のピーク電圧)は4V~10V程度とし、フォーミング処理は真空雰囲気下で数十秒程度で適宜設定した。

【0019】以上説明した電子放出部を形成する際に、素子の電極間に三角波パルスを印加してフォーミング処理を行っているが、素子の電極間に印加する波形は三角波に限定することではなく、矩形波など所望の波形を用いても良く、その波高値及びパルス幅・パルス間隔等についても上述の値に限ることなく、電子放出部が良好に形成されれば所望の値を選択することができる。

【0020】上述のような製造方法によって作成された本発明にかかる電子放出素子の特性については、図5の測定評価装置を用いて測定される。図5は、図2で示した構成を有する素子の電子放出特性を測定するための測定評価装置の概略構成図である。図5において、1は絶縁性基板、5及び6は素子電極、4は電子放出部を含む薄膜、3は電子放出部を示す。また、31は素子に素子電圧V<sub>f</sub>を印加するための電源、30は素子電極5、6間に電子放出部を含む薄膜4を流れる素子電流I<sub>e</sub>を補足するためのアノード電極34に電圧を印加するための高圧電源、32は素子の電子放出部3より放出される放出電流I<sub>e</sub>を測定するための電流計である。

【0021】電子放出素子の上記素子電流I<sub>f</sub>、放出電流I<sub>e</sub>の測定にあたっては、素子電極5、6に電源31と電流計32とを接続し、該電子放出素子の上方に電源33と電流計32とを接続したアノード電極34を配置している。また、本電子放出素子及びアノード電極34は真空装置内に設置され、その真空装置には不図示の排気ポンプ及び真空計等の真空装置に必要な機器が備備されており、所望の真空下で測定評価を行えるようになっている。なお、アノード電極の電圧は1KV~10KV、アノード電極と電子放出素子との距離Hは3mm~8mmの範囲で測定した。

【0022】図7は、本発明に係る電子放出素子の電流-電圧特性の一例で特性を示すグラフである。放出電流I<sub>e</sub>と素子電流I<sub>f</sub>を素子電極間に印加する電圧に対してプロットしたものである。尚、I<sub>f</sub>とI<sub>e</sub>は、著しく異なるために、任意単位である。

【0023】本発明において、近赤外線吸収性有機金属物質は、有機金属化合物自体に近赤外線吸収基を導入し近赤外線吸収性を付与する方法により得られた化合物もしくは、有機金属化合物と近赤外線吸収性化合物を混合する方法により得られた組成物の主として2つの方法により調製できる。

【0024】前者の方法における近赤外線吸収性有機金属化合物の一例を挙げると、下記の化1～化11の化合物例に示す様に、フタロシアニン系金属錯体（1c, 1e, 1f, 2a, 2c）、ジチオール系金属錯塩（3～6）、メルカブトナフトール金属錯塩（7）、ポリメチン系金属錯体（37と8～22との錯体）、ナフトキノン系金属錯体（37と26～28との錯体）、アントラキノン系金属錯体（37と29～34との錯体）、トリフェニルメタン系金属錯体（37と35～36との錯体）、アミニウム・ジイモニウム系金属錯体（37と3～25との錯体）などがある。

【0025】また、後者の方法における近赤外線吸収性有機金属組成物は、有機金属化合物または有機錯化合物と、近赤外線吸収性色素との混合により調製できる。近

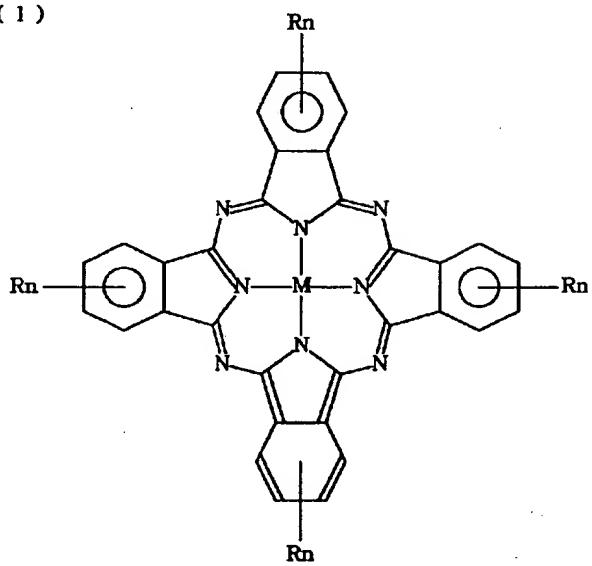
赤外線吸収性色素の例としてはフタロシアニン系色素（1a, 1b, 1d, 2b）、ポリメチン系色素（8～22）、ナフトキノン系色素（26～28）、アントラキノン系色素（29～34）、トリフェニルメタン系色素（35, 36）、アミニウム・ジイモニウム系色素（23～25）などがある。

【0026】また、有機金属化合物としては、金属一炭素結合を持つ化合物、有機酸金属塩、アルコキシド、その他の有機錯化合物など、焼成して金属または金属酸化物を与える化合物であれば、金属の種類を問わず使用可能である。一例を挙げると、酢酸金属塩（37）、アセチルアセトナト金属錯体などがある。なお、有機金属化合物と近赤外線吸収性色素との混合モル比は20:1から1:2、好ましくは20:1から5:1の範囲が望ましい。近赤外線吸収性色素がこの範囲より少ないと十分な近赤外線吸収性が達成できず、またこの範囲より多いと、焼成に必要な近赤外線の光量が増大する。

【0027】

【化1】

(1)



M = H R = H 1a

M = H R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1b

M = Cu R = F<sub>4</sub> 1c

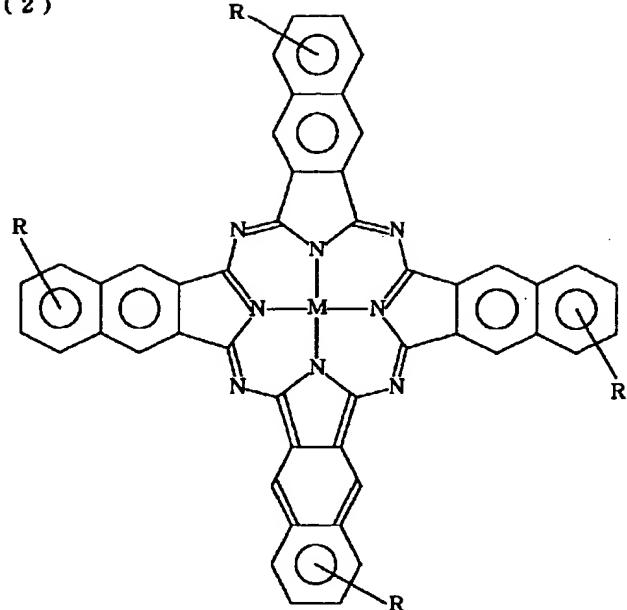
M = H R = -(S--CH<sub>2</sub>)- 1d

M = Ti R = H 1e

M = Pb [R<sub>2</sub>]H 1f

【0028】

( 2 )

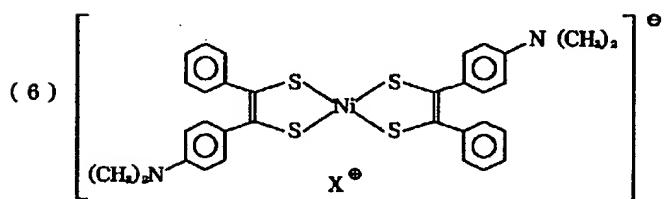
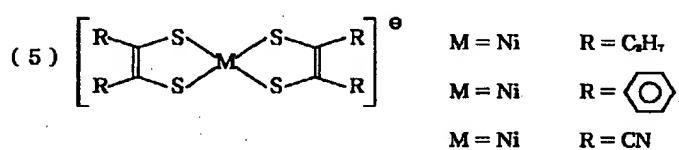
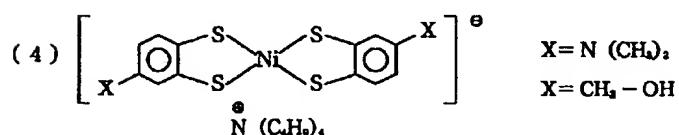
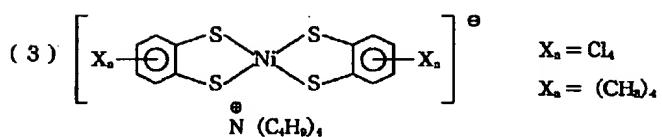


M = Zn      R = H      2a

M = H      R = F      2b

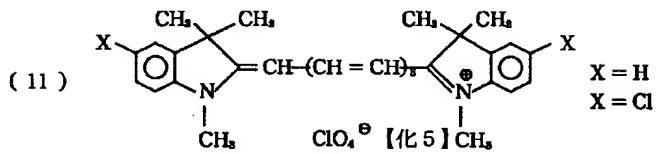
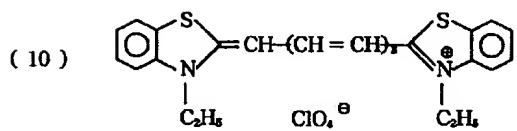
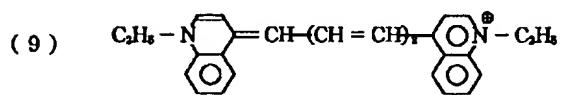
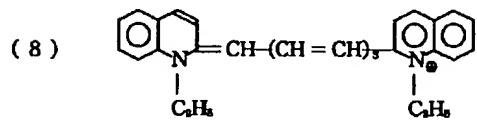
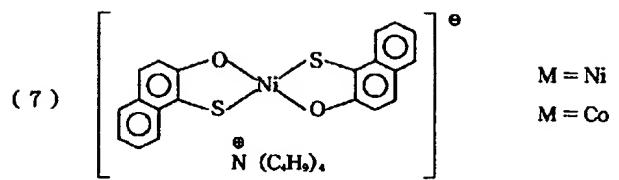
M = V      R = t - C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>      2c

【0029】

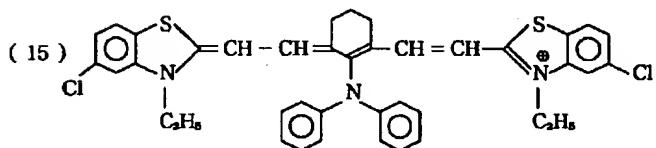
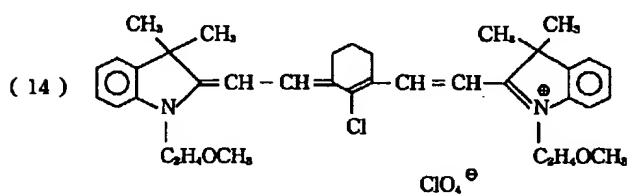
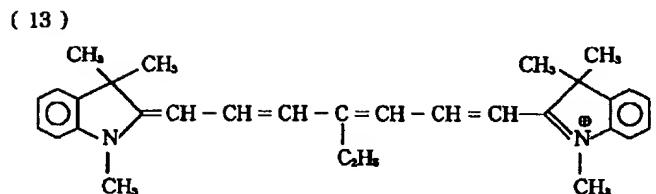
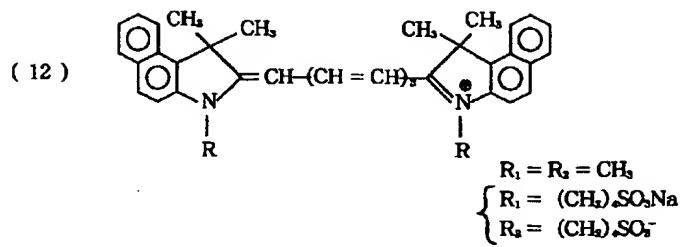


【0030】

【化4】

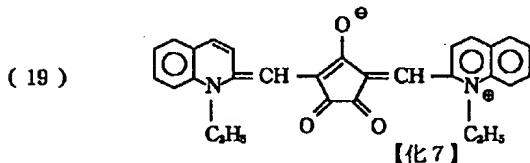
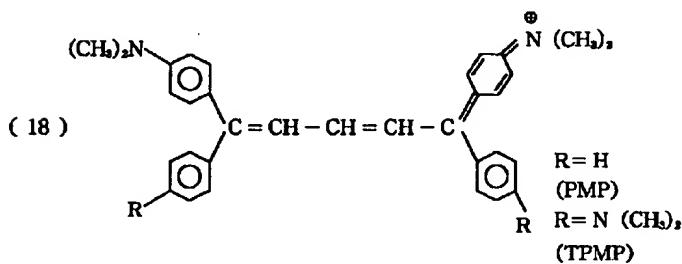
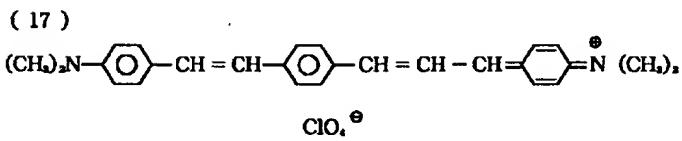
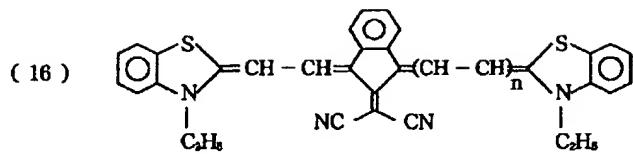


【0031】

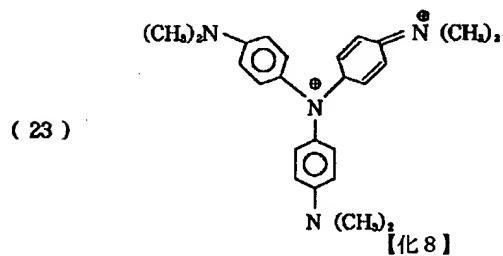
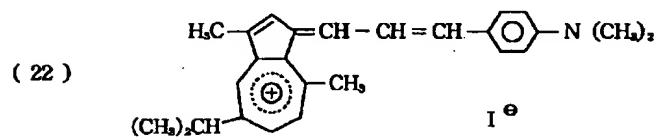
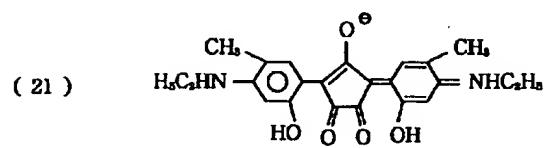
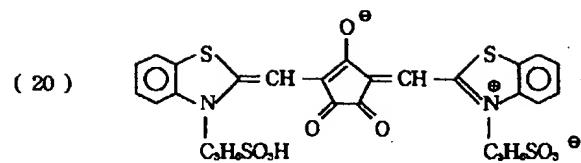


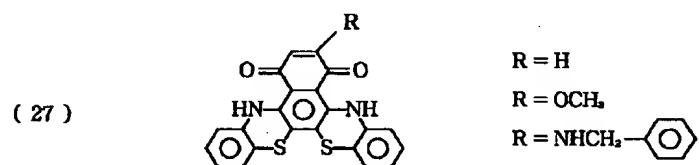
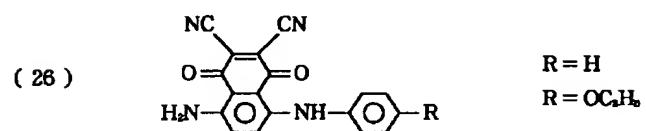
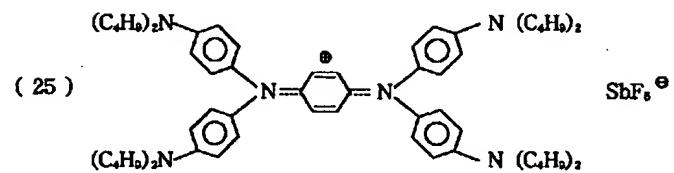
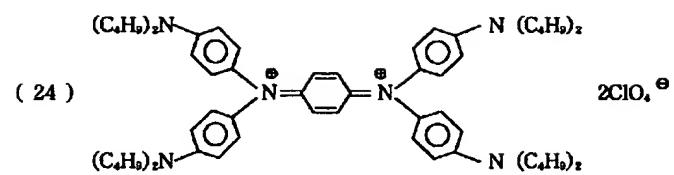
【0032】

【化6】



【0033】

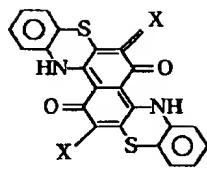




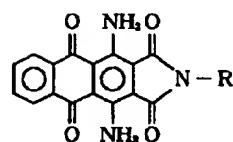
【0035】

【化9】

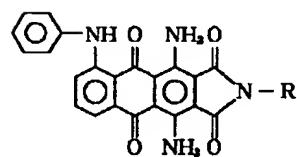
( 28 )


 $X = H$   
 $X = Br$ 

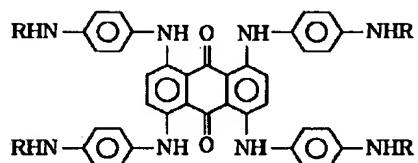
( 29 )



( 30 )

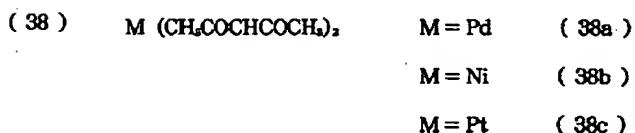
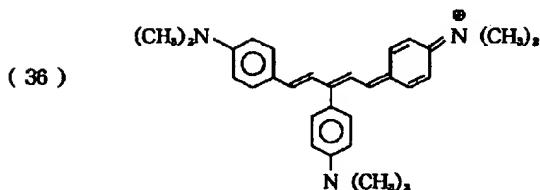
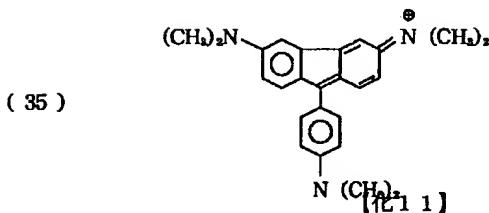
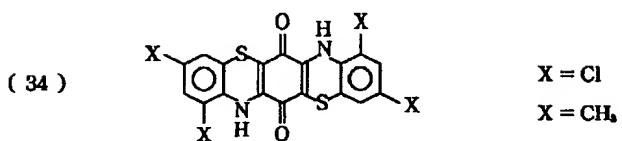
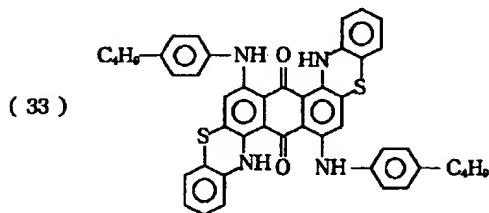
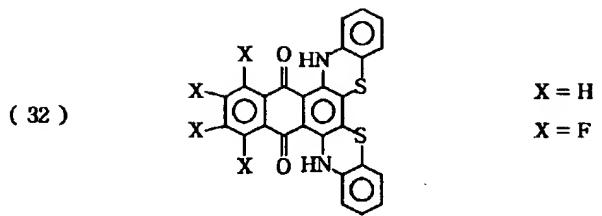


( 31 )


 $R = (CH_2)_4COOCH_3$ 

【0036】

【化10】



【 0038 】 次に、本発明の製造方法を用いた、表示装置等の画像形成装置の製造方法について図8に基づいて説明する。上述の図1の (a) ~ (e) の製造工程にて得られた、X方向配線105及びY方向配線106に結線された複数のフォーミング処理のされていない電子放出素子104を、基板101上に配置した電子源基板を

リアプレート 102 上に固定した後、基板 101 の 5m 上方に、フェースプレート 110（ガラス基板 107 の内面に蛍光膜 108 とメタルバック 109 が形成されて構成される）を支持枠 103 を介し配置し、フェーストプレート 110、支持枠 103、リアプレート 102 の接合部にフリットガラスを塗布し、大気中あるいは窒素雰囲気中で 400℃ないし 500℃で 10 分以上焼成することで封着した（図 8 参照）。

【0039】また、リアプレート 102 への基板 101 の固定もフリットガラスで行なった。図 8において、104 は電子放出素子、105、106 はそれぞれ X 方向及び Y 方向の配線電極である。本態様では上述の如く、フェースプレート 110、支持枠 103、リアプレート 102 で外囲器 111 を構成したが、リアプレート 102 は主に基板 101 の強度を補強する目的で設けられるため、基板 101 自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート 102 は不要であり、基板 101 に直接支持枠 103 を封着し、フェースプレート 110、支持枠 103、基板 101 にて外囲器 111 を構成しても良い。

【0040】蛍光膜 108 は、モノクロームの場合は蛍光体のみから成るが、カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導伝材 112 と蛍光体 113 とで構成される（図 9 参照）。ブラックストライプ、ブラックマトリクスが設けられる目的は、カラー表示の場合必要となる三原色蛍光体の、各蛍光体 113 間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜 108 における外光反射によるコントラストの低下を抑制することである。本態様例では蛍光体はストライプ形状を採用し、先にブラックストライプを形成し、その間隙部に各色蛍光体を塗布し、蛍光膜 108 を作製した。ブラックストライプの材料として通常良く用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いたが、導電性があり、光の透過及び反射が少ない材料であればこれに限るものではない。

【0041】ガラス基板 107 に蛍光体を塗布する方法はモノクロームの場合は沈殿法や印刷法が用いられるが、カラーである本態様例では、スラリー法を用いた。カラーの場合にも印刷法を用いても同等の塗布膜が得られる。また、蛍光膜 108 の内面側には通常メタルバック 109 が設けられる。メタルバックの目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート 110 側へ鏡面反射することにより輝度を向上すること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用すること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージからの蛍光体の保護等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理（通常フィルミングと呼ばれる）を行い、その後 A1 を真空蒸着することで作製した。

【0042】フェースプレート 110 には、更に蛍光膜 108 の導伝性を高めるため、蛍光膜 108 の外側に透明電極（不図示）が設けられる場合もあるが、本実施態様では、メタルバックのみで十分な導伝性が得られたので省略した。前述の封着を行なう際、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させなくてはいけないため、十分な位置合わせを行なった。

【0043】以上のようにして完成したガラス容器内の雰囲気を排気管（図示せず）を通じ真空ポンプにて排気し、十分な真空度に達した後、容器外端子 D x 1 ないし D x m と D y 1 ないし D y n を通じ配線 105、106 間に電圧を印加し、図 1 の（e）にて上述したと同様のフォーミングを行い、電子放出部が形成された電子放出素子 104 を作製した。最後に  $10^{-6}$  Torr 程度の真空度で、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器の封止を行った。最後に封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行なった。これは、封止を行う直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱等の加熱法により、画像表示装置内の所定の位置（不図示）に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常 Ba 等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、真空度を維持するものである。

【0044】以上のように完成した画像形成装置において、各電子放出素子には、容器外端子 D x 1 ないし D x m、D y 1 ないし D y n を通じ、電圧を印加することにより、電子放出させ、高圧端子 Hv を通じ、メタルバック 109、あるいは透明電極（不図示）に数 kV 以上の高圧を印加し、電子ビームを加速し、蛍光膜 108 に衝突させ、励起・発光させることで画像を表示した。

【0045】以上述べた構成は、画像形成装置を作製する上での概略構成であり、例えば各部材の材料等、詳細な部分は上述内容に限られるものではなく、さらに、複数の電子放出素子 104 の基板 101 上での配置形態は、一対の配線電極間に複数の電子放出素子を結線した素子列を、複数列配置した形態であっても良く、この場合には、これら素子列と直交する方向に、蛍光体の発光をさせる素子の選択を行う制御電極（通常、グリッドと呼ぶ）が配置される。このように画像形成装置の用途に適するよう適宜選択する。

【0046】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0047】実施例 1

本実施例においては、近赤外光吸収性有機金属化合物として、有機酸金属塩とアミノ基を有する近赤外光吸収性色素との錯体を用いた。代表として、有機酸金属塩として酢酸パラジウム（化合物 No. 37a）とアントラキノン誘導体（化合物 No. 29）との錯体を用いた例について述べる。図 3 は本発明の電子放出素子の製造方法

の一実施例を示す工程図である。同図に基づいて電子放出素子を製造した。

【0048】絶縁性基板1として石英ガラス基板上に、素子電極となるべきパターンをホトレジスト(RD-2000N-41:日立化成社製)で形成し、真空蒸着法により、厚さ50ÅのTi、厚さ1000ÅのNiを順次積層した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解することにより、Ni/Ti積層膜をリフトオフし、素子電極間隔L1は10μm、素子電極の幅W1は300μmを有する素子電極5、6を形成した。

【0049】この上に前記近赤外光吸収性有機金属錯体(0.5重量%)をジメチルスルホキシドに溶解し1000rpmで回転塗布した。この後、図4の点線内部分に波長830nm、出力30mW、パルス幅3μsec、ビーム径2μmの半導体レーザーを一箇所に付き10パルス照射した。また基板を0.5μmずつ移動させることにより図4の点線内部分全域を照射、焼成した。その後、ジメチルスルホキシドおよびアセトンで洗浄し、不要な部分の近赤外光吸収性有機金属化合物を除去した。

【0050】このようにして形成された主元素としてPdよりなる電子放出部形成用薄膜2の膜厚は100Åであり、シート抵抗値は $5 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。その後、T<sub>1</sub>が10マイクロ秒、T<sub>2</sub>が100マイクロ秒、波高値7Vの三角波を10秒間通電することによりフォーミング処理を行い、電子放出素子を得た。統いて、その電子放出素子の電気特性の評価を行ったが、素子印加電圧14Vにおいて、電子放出電流1μA、電子放出効率0.07%の良好な特性を得ることができた。

#### 【0051】実施例2

実施例1と同様な方法で、石英ガラス基板上に素子電極5、6を形成した。この上有機金属化合物(ニッケルアセチルアセトナト、化合物No.38b、1重量%)とポリメチレン系色素(化合物No.8、1重量%)からなる近赤外光吸収性有機金属化合物を酢酸ブチルに溶解し、1000rpmで回転塗布した。

【0052】この後、図4の点線内部分に波長830nm、出力30mW、パルス幅3μsec、ビーム径2μmの半導体レーザーを照射した。また基板を0.5μmずつ移動させることにより図4の点線内部分全域を照射、焼成した。その後、酢酸ブチルおよびアセトンで洗浄し、不要な部分の近赤外光吸収性有機金属化合物を除去した。

【0053】その後、実施例1と同様の方法によりフォーミング処理を行い、電子放出素子を得た。統いて、その電子放出素子の電気特性の評価を行ったが、素子印加電圧14Vにおいて、電子放出電流0.8μA、電子放出効率0.1%の良好な特性を得ることができた。

#### 【0054】実施例3

実施例1と同様な方法で、石英ガラス基板上に素子電極5、6を形成した。この上に、近赤外光吸収性有機金属

物質(亜鉛フタロシアニン誘導体、化合物No.2a、2重量%)をポリビニルアルコールに分散して塗布した。

【0055】この後、図4の点線内部分に波長830nm、出力30mW、パルス幅3μsec、ビーム径2μmの半導体レーザーを一箇所に付き10パルス照射した。また基板を0.5μmずつ移動させることにより図4の点線内部分全域を照射、焼成した。その後、アルコール及び水で不要な部分のポリビニルアルコールおよび近赤外光吸収性有機金属組成物を除去した。

【0056】その後、実施例1と同様の方法によりフォーミング処理を行い、電子放出素子を得た。統いて、その電子放出素子の電気特性の評価を行ったが、素子印加電圧14Vにおいて、電子放出電流1.2μA、電子放出効率0.11%の良好な特性を得ることができた。

#### 【0057】実施例4

実施例1の方法により作成した電子放出素子を用い、前記画像表示装置の製造方法に記した方法に従って画像表示装置を作成した。実施例1と同様に基板上に電子放出部形成用薄膜2を形成した。このように形成した基板を前述した方法により図8に示すような画像形成装置を作製した。なお素子数は100×100の1万画素とした。

【0058】十分に真空に引いた後、容器外端子Dx1ないしDxm、Dy1ないしDynを通じ、電圧を印加することによりフォーミングを行い、電子放出素子を形成し、画像形成装置を作製した。

【0059】得られた画像形成装置は、容器外端子Dx1ないしDxm、Dy1ないしDynを通じ、電圧を印加して電子放出させ、高圧端子Hvを通じ高圧をメタルバックに印加し、画像を表示することができた。

#### 【0060】比較例1

実施例1と同様な方法で、石英ガラス基板上に素子電極5、6を形成した。この上有機金属化合物(酢酸バラジウム、1重量%)を酢酸ブチルに溶解し、1000rpmで回転塗布した。この後、図4の点線内部分に波長830nm、出力30mW、パルス幅3μsec、ビーム径2μmの半導体レーザーを照射した。また基板を0.5μmずつ移動させることにより図4の点線内部分全域を照射、焼成した。その後、酢酸ブチルにより洗浄し、不要な部分の有機金属化合物を除去した。このようにして生成した主としてPdからなる薄膜は測定限界(20Å)以下であった。

#### 【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機金属化合物からなる薄膜に近赤外光吸収性を付与することにより、レーザーによる加熱焼成を容易にし、焼成とパターニングを同時に実施できることにより、製造工程を短縮し、電極材料に過度の熱的負担をかけることがなく、あわせて有機金属化合物の利用効率を高めるこ

とができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子放出素子の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図2】本発明の方法によって製造された電子放出素子の一例を示す説明図である。

【図3】本発明の電子放出素子の製造方法の一実施例を示す説明図である。

【図4】実施例1におけるレーザー照射領域を示す図である。

【図5】電子放出素子の測定評価装置の説明図である。

【図6】フォーミング処理の電圧波形を示すグラフである。

【図7】本発明にかかる電子放出素子の特性図である。

【図8】本発明の製造方法を用いた表示装置等の画像形成装置の製造方法を示す説明図である。

【図9】蛍光膜の黒色導電材のパターンを示す説明図である。

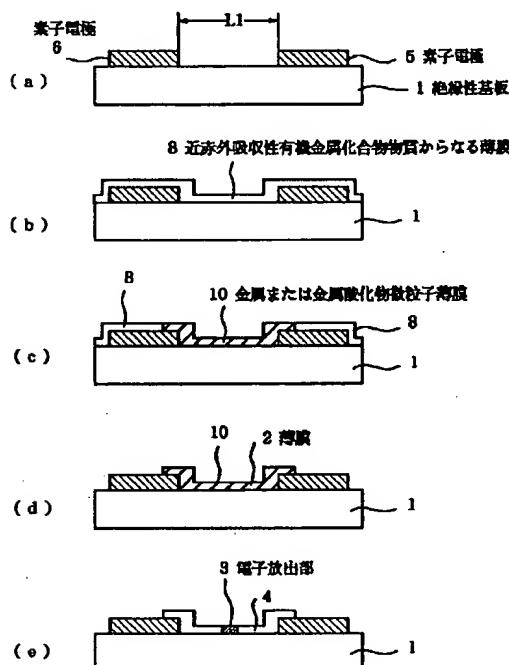
【図10】従来の表面伝導型電子放出素子の典型的な素子構成を示す概略図である。

【符号の説明】

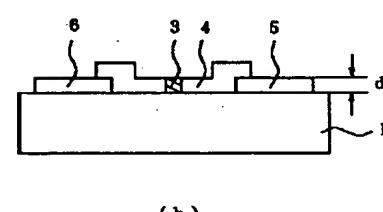
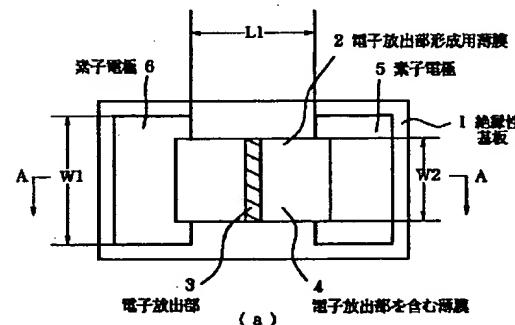
1 絶縁性基板

- 2 電子放出部形成用薄膜
- 3 電子放出部
- 4 電子放出部を含む薄膜
- 5, 6 素子電極
- 8 近赤外線吸収性有機金属化合物物質からなる薄膜
- 10 金属または金属酸化物微粒子薄膜
- R 半導体レーザー照射領域
- 30, 32 電流計
- 31 電源
- 33 高圧電源
- 34 アノード電極
- 101 基板
- 102 リアプレート
- 103 支持枠
- 104 電子放出素子
- 105 X方向配線
- 106 Y方向配線
- 107 ガラス基板
- 108 蛍光膜
- 109 メタルパック
- 110 フェースプレート
- 111 外囲器

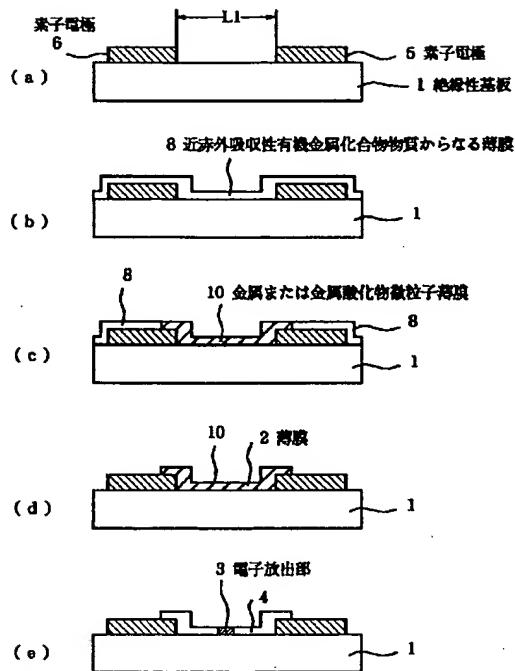
【図1】



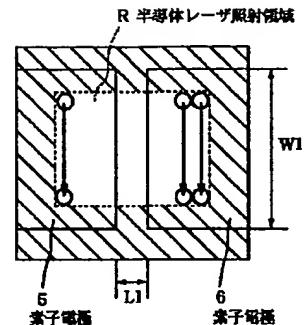
【図2】



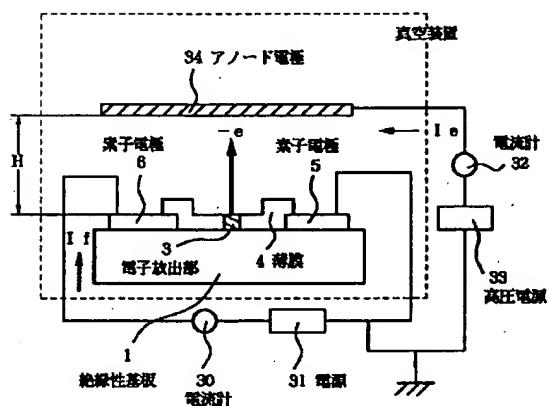
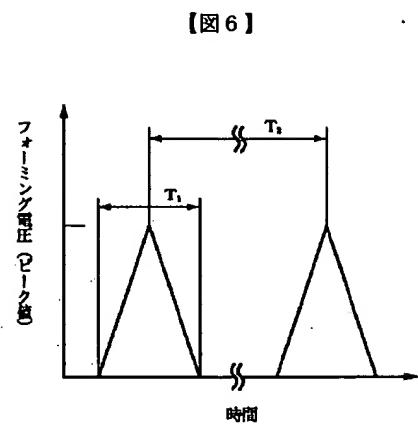
【図3】



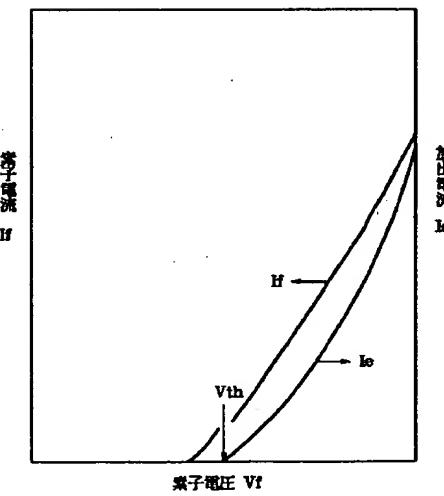
【図4】



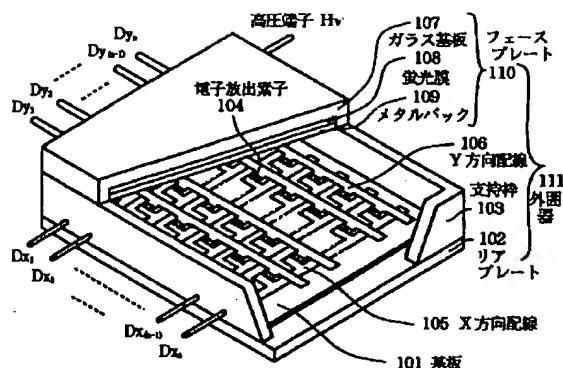
【図5】



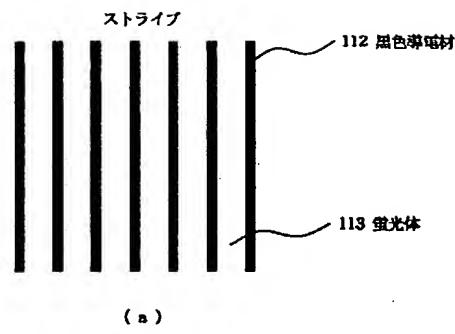
【図7】



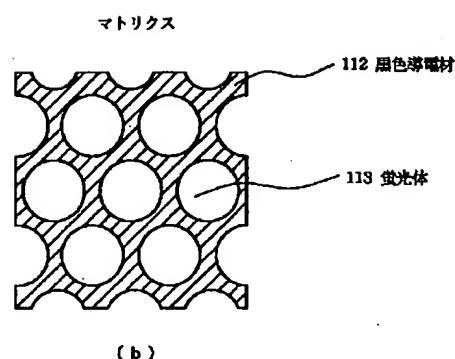
【図8】



【図9】

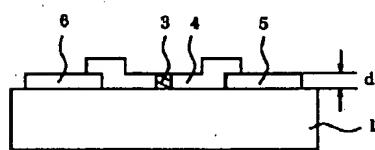
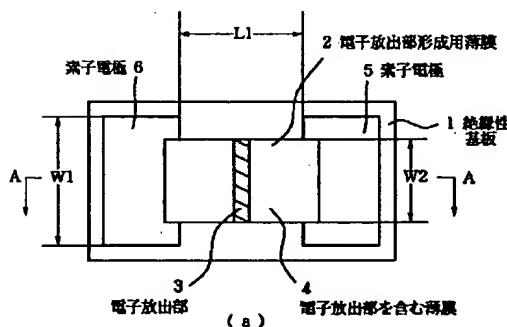


(a)



(b)

【図10】



(b)

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第1区分  
【発行日】平成11年(1999)10月29日

【公開番号】特開平8-55571  
【公開日】平成8年(1996)2月27日  
【年通号】公開特許公報8-556  
【出願番号】特願平6-209377  
【国際特許分類第6版】

H01J 9/02  
1/30

【F1】

H01J 9/02 B  
1/30 A

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】電子放出素子および画像形成装置の製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】対向する電極間に、電子放出部を含む薄膜を有する電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部が形成される薄膜を形成する工程が、基板上に近赤外線吸収性有機金属物質を塗布する工程、該近赤外線吸収性有機金属物質の所望の領域を選択的に近赤外線光を照射し加熱する工程、該近赤外線吸収性有機金属物質の該近赤外線光の非照射領域を除去する工程とを有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項2】前記近赤外線吸収性有機金属物質が、有機金属化合物に近赤外線吸収基を導入した化合物である請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項3】前記近赤外線吸収性有機金属物質が、有機金属化合物と近赤外線吸収性材料からなる組成物である請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】更に、前記除去した近赤外線吸収性有機金属物質を回収する工程を有する請求項1乃至3のいずれかの項記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項5】請求項1乃至4のいずれかの項記載の電子放出部が形成される薄膜を形成する工程の後に、通電処理にて前記薄膜に電子放出部を形成する工程を有する

ことを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項6】複数の電子放出素子と蛍光膜とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が、請求項1乃至5のいずれかの項記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、対向する電極間に、電子放出部を含む薄膜を有する電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部が形成される薄膜を形成する工程が、基板上に近赤外線吸収性有機金属物質を塗布する工程、該近赤外線吸収性有機金属物質の該近赤外線光の非照射領域を除去する工程とを有することを特徴とする電子放出素子の製造方法である。また、本発明は、上記の電子放出部が形成される薄膜を形成する工程の後に、通電処理にて前記薄膜に電子放出部を形成する工程を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】また、本発明は、複数の電子放出素子と蛍光膜とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が、上記の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法である。以下、本発明を詳細に説明する。図1は本発明の電子放出素子の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図2は本発明の方

法によって製造された電子放出素子の一例を示す説明図  
であり、図2 (a) は平面図、図2 (b) はAA線断面  
図を示す。